

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11087184 A**(43) Date of publication of application: **30 . 03 . 99**

(51) Int. Cl.

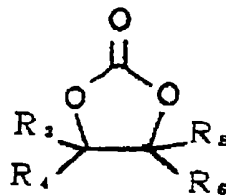
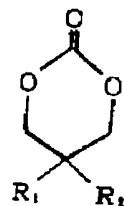
H01G 9/038(21) Application number: **09247147**(22) Date of filing: **11 . 09 . 97**(71) Applicant: **MITSUI CHEM INC**(72) Inventor:
**MITA SATOKO
TAN HIROAKI
KOIKE TSUNEAKI**(54) **NON-AQUEOUS ELECTRICAL DOUBLE-LAYER
CAPACITOR AND NON-AQUEOUS
ELECTROLYTE THEREFOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve breakdown voltage, safety, and charging/discharging cycle characteristics by an electrolyte solvent containing a specific annular carbon ester and an electrolyte.

SOLUTION: A non-aqueous electrolyte is constituted of cyclic carbon ester that is expressed by an expression 1 (R_1 and R_2 may be equal or different and an alkyl group with 1-4 carbons, a non-saturation carbon hydroxyl group with 2-4 carbons or aryl group with 6-12 carbons), an electrolyte solvent containing cyclic carbon ester that is expressed by an expression 2 (R_3 , R_4 , R_5 , and R_6 may be equal or different and is alkyl group with 1-4 carbons or aryl group with 6-12 carbons), and an electrolyte. Also, R_1 - R_6 as cyclic carbon ester being expressed by the expressions 1 and 2 are CH_3 or C_2H_5 .

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-87184

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 G 9/038

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

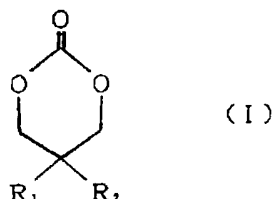
(21) 出願番号 特願平9-247147
(22) 出願日 平成9年(1997) 9月11日

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 三 田 聡 子
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 丹 弘 明
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 小 池 恒 明
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用非水電解液および非水電気二重層コンデンサ

(57) 【要約】

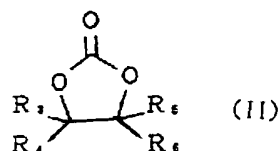
【課題】 耐電圧および充放電サイクル特性に優れ、安全性に優れた電気二重層コンデンサ用非水電解液を提供すること。



(R₁およびR₂は、同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4の不飽和炭化水素基または炭素数6~12のアリール基であり、R₃~R₆

【解決手段】 下記式 (I) または (II) で表される環状炭酸エステルを含む電解質溶媒と電解質とからなることを特徴とする電気二重層コンデンサ用非水電解液。

【化1】



は、同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~12のアリール基である。)

【特許請求の範囲】

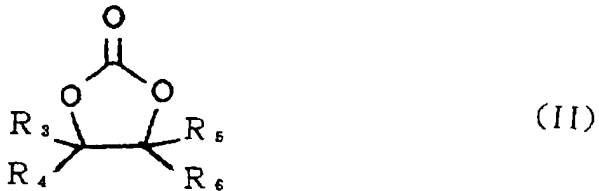
【請求項1】下記式（I）または（II）で表される環状炭酸エステルを含有する電解質溶媒と電解質とからなることを特徴とする電気二重層コンデンサ用非水電解液。

【化1】



（式中、 R_1 および R_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4の不飽和炭化水素基または炭素数6～12のアリール基である。）

【化2】



（式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～12のアリール基である。）

【請求項2】前記式（I）または（II）で表される環状炭酸エステルの $R_1 \sim R_6$ が CH_3 または C_2H_5 であることを特徴とする請求項1に記載の電気二重層コンデンサ用非水電解液。

【請求項3】電解質溶媒が、式（I）および／または（II）で表される環状炭酸エステルと他の炭酸エステルとの混合溶媒であることを特徴とする請求項1または2に記載の電気二重層コンデンサ用非水電解液。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ用非水電解液を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、環状炭酸エステルを含む電気二重層コンデンサ用非水電解液に関し、さらに詳しくは、エネルギー密度が高く、耐電圧および充放電サイクル特性に優れた電気二重層コンデンサを提供する非水電解液に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来、ICやメモリのバックアップ電源、二次電池の補助・代替用として、電池とコンデンサとの中間の容量をもつ電気二重層コンデンサは小電力の直流電源として広く使用されている。しかし、近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しいポータブル電子機器が次々出現する

中、このようなポータブル電子機器のさらなる機能向上を達成するため、バックアップ電源、二次電池の補助・代替などの用途に用いられていた電気二重層コンデンサに対して、高エネルギー密度化が要求されている。

【0003】この電気二重層コンデンサは、蓄電池のように化学変化を電気エネルギーに変換するものではなく、電極と電解液との界面に生じる電気二重層の大きな容量を利用し、この二重層の電荷を電池の充放電と同じように出し入れするものである。このような電気二重層コンデンサの構成は、通常耐食性の電解液を使用し、活性炭のような表面積の大きな材料とフッ素樹脂などの結着剤とで成形した2枚の電極が、ポリエチレンやポリプロピレン製の多孔性セパレータを介して、対向するように配置されている。

【0004】このような電気二重層コンデンサの電解液としては、水溶液系電解液と有機溶媒系電解液（非水電解液）が用いられている。しかしながら、水溶液系電解液は、耐電圧が低く（約1.2V）、高エネルギー密度の電気二重層コンデンサを得るのが難しいという問題があった。

【0005】これに対し、有機溶媒系電解液（非水電解液）は、水溶液系電解液に比べ、耐電圧が高いため、高エネルギー密度のコンデンサを得ることが可能であり、このため、非水電解液を用いた電気二重層コンデンサは、民生用電子機器のバックアップ電源として急速に普及し始めている。

【0006】このような非水電解液としては、一般に高誘電率の溶媒である炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトンなどの非水溶媒に4フッ化ほう酸4エチルアンモニウムなどの電解質を混合したものが用いられている。

【0007】しかしながら、上記のような電解液では、電気伝導性が低いため、コンデンサの内部抵抗が増大し、高出力のコンデンサが得られないという問題があった。また、今後の大幅な高エネルギー密度化がなされた場合には、上記電解液では耐電圧が不十分な場合もあり、より充放電サイクル特性に優れた非水電解液の出現が望まれていた。

【0008】

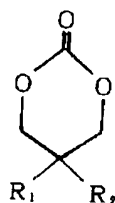
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、耐電圧および充放電サイクル特性に優れ、安全性に優れた非水電解液を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る電気二重層コンデンサ用非水電解液は、下記式（I）または（II）で表される環状炭酸エステルを含有する電解質溶媒と電解質とからなることを特徴としている。

【0010】

【化3】

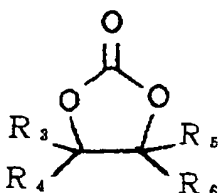


(I)

【0011】(式中、 R_1 および R_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4の不飽和炭化水素基または炭素数6~12のアリール基である。)

【0012】

【化4】



(II)

【0013】(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~12のアリール基である。)

前記式(I)または(II)で表される環状炭酸エステル中の R_1 ~ R_6 は、 CH_3 または C_2H_5 であることが好ましい。

【0014】また、上記電解質溶媒は、式(I)および/または(II)で表される環状炭酸エステルと他の炭酸エステルとの混合溶媒であることが好ましい。本発明に係る電気二重層コンデンサは、上記の電気二重層コンデンサ用非水電解液を用いることを特徴としている。

【0015】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る電解液について具体的に説明する。

電気二重層コンデンサ用非水電解液

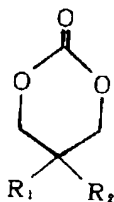
本発明に係る非水電解液は、下記式(I)または(II)で表される環状炭酸エステルを含有する電解質溶媒と電解質とからなる。

【0016】環状炭酸エステル

まず式(I)で表される環状炭酸エステルについて説明する。

【0017】

【化5】



(I)

【0018】式中、 R_1 および R_2 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4の不飽和炭化水素基または炭素数6~12のアリール基

である。

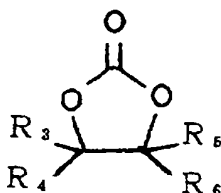
【0019】このような式(I)で表される環状炭酸エステルとしては、具体的に、5,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オン、5,5-ジエチル-1,3-ジオキサン-2-オン、5,5-ジビニル-1,3-ジオキサン-2-オン、5-ビニル-5-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン、5-エチル-5-メチル-1,3-ジオキサン-2-オンなどが挙げられる。

【0020】上記式(I)で表される環状炭酸エステルのうち、 R_1 、 R_2 が CH_3 または C_2H_5 である5,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オンおよび5,5-ジエチル-1,3-ジオキサン-2-オンが好ましい。

【0021】次に、式(II)で表される環状炭酸エステルについて説明する。

【0022】

【化6】



(II)

【0023】式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~12のアリール基である。このような式

(II)で表される環状炭酸エステルとしては、具体的に、4,4,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4,5,5-トリメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-フェニル-4,5,5-トリメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジエチル-5,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オンなどが挙げられる。

【0024】上記式(II)で表される環状炭酸エステルとしては、 R_3 ~ R_6 が CH_3 または C_2H_5 である4,4,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4,5,5-テトラエチル-1,3-ジオキサラン-2-オンが好ましい。

【0025】このような式(I)および(II)で表される環状炭酸エステルは、耐酸性に優れ、かつ空气中に放置しても酸化されることもなく、かつ化学的に安定で、通常の保存状態で水と反応したり、金属リチウムのような反応性の高い物質と反応することもない。さらに、このような環状炭酸エステルは、物理的に安全で、熱分解されにくく、難燃性で電気化学的な酸化・還元を受けにくいという特性を有している。

【0026】したがって、このような環状炭酸エステルは、コンデンサ、電池、電気化学反応等の電解液用の溶媒として好適に用いることができる。また、電解液以外に、医農薬、アクリル繊維加工剤、高分子化合物溶剤、有機中間原料としても好適に用いることができる。

【0027】電解質溶媒

本発明では、電解質溶媒として、上記式(I)または(II)で表される環状炭酸エステルを含む溶媒が用いら

れる。このような電解質溶媒は、上記式 (I) または (II) で表される環状炭酸エステルの単独溶媒であっても、上記式 (I) で表される環状炭酸エステルと上記式 (II) で表される環状炭酸エステルとの混合溶媒であっても、上記式 (I) および/または (II) で表される環状炭酸エステルと他の溶媒との混合溶媒であってもよい。

【0028】他の溶媒としては、エチレンカーボネート (1,3-ジオキソラン-2-オン)、プロピレンカーボネート (4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン)、ブチレンカーボネート (4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン)、ビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチルビニレンカーボネートなどの環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -ブチロラクトンなどの環状エステル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどの鎖状エステル、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなどの環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル、スルホランなどのような含イオウ化合物、リン酸トリメチルなどのリン酸エステルを挙げることができる。

【0029】また、環状炭酸エステルとして、上記例示の環状炭酸エステルの他に、特開平9-63644号公報に記載されたハロゲン原子置換アルキルを有する環状炭酸エステルを用いることができる。このような環状炭酸エステルとしては、モノフルオロメチルエチレンカーボネート、ジフルオロメチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネートなどが挙げられる。

【0030】これらの溶媒は、1種または2種以上を混合して使用することができる。本発明において、電解質溶媒として、式 (I) および/または (II) で表される環状炭酸エステルと他の炭酸エステルとの混合溶媒を使用する場合、式 (I) および/または (II) で表される環状炭酸エステルと上記のような鎖状炭酸エステルまたは環状炭酸エステルとの混合溶媒が好ましい。このような電解質溶媒では、式 (I) および/または (II) で表される環状炭酸エステルは、電解質溶媒総量に対して、10容量%以上、好ましくは30容量%以上の量で含まれていることが望ましい。

【0031】電解質

本発明に係る電気二重層コンデンサ用非水電解液中に含まれる電解質としては、具体的に、4フッ化ほう酸4ブチルアンモニウム $((C_4H_9)_4NBF_4)$ 、4フッ化ほう酸4エチルアンモニウム $((C_2H_5)_4NBF_4)$ 、6フッ化リン酸4ブチルアンモニウム $((C_4H_9)_4NPF_6)$ 、6フッ化リン酸4エチルアンモニウム $((C_2H_5)_4NPF_6)$ 等のアンモニウム塩、4フッ化ほう酸4ブチルホスホニウム $((C_4H_9)_4PBF_4)$ 、4フッ化ほう酸4エチルホスホニウム $((C_2H_5)_4PBF_4)$ 、6フッ化リン酸4ブチルホスホニウム $((C_4H_9)_4PPF_6)$ 、6フッ化リン酸4エチルホスホニウム $((C_2H_5)_4PPF_6)$ 等のホスホニウム塩などの通常電気二重層コンデンサ用電解液に用いられる電解質が挙げられる。これらの電解質は、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0032】これらのうち、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ が好ましく使用される。このような電解質は、電気二重層コンデンサ用非水電解液中に、通常0.1~3モル/リットル、好ましくは、0.5~1.5モル/リットルの量で含まれていることが望ましい。

【0033】本発明に係る電気二重層コンデンサ用非水電解液は、上記式 (I) または (II) で表される環状炭酸エステルを含んでいるため、耐電圧が高く、充放電サイクル特性に優れている。また、本発明に係る非水電解液は、従来電解液に用いられている1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタンなどの溶媒よりも、引火点が高く、安全性に優れている。

【0034】このため、本発明に係る電気二重層コンデンサ用非水電解液を用いると、安全で、耐電圧が高く、充放電サイクル特性に優れた電気二重層コンデンサを得ることができる。

【0035】

【発明の効果】本発明に係る非水電解液は、耐電圧が高く、安全性、充放電サイクル特性に優れている。

【0036】特に、本発明に係る非水電解液を用いて電気二重層コンデンサを形成すると、高電圧を発生することができ、充放電サイクル特性に優れ、かつエネルギー密度が高い電気二重層コンデンサを得ることができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例により何等限定されるものではない。

【0038】

【実施例1】5,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オンとプロピレンカーボネートとを、重量比1:1で混合した混合溶媒に、4フッ化ほう酸4エチルアンモニウム $((C_2H_5)_4NBF_4)$ 2.71g (0.0125モル) を溶解し、25ミリリットルの電解液を調製した (電解質濃度0.5モル/リットル)。

【0039】得られた電解液について耐電圧を測定し

た。

耐電圧

作用極および対極にグラッシィカーボン電極を使用し、参照極にAg/Ag⁺電極を使用した3極式耐電圧測定セルに上記電解液を入れ、ポテンシヨガルバノスタットで10mV/secで電位を掃引し、Ag/Ag⁺電極を基準として酸化還元分解電流が1μA以上流れなかった範囲を耐電圧とした。

【0040】結果を表1に示す。

*【0041】

【比較例1】実施例1において、5,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オンとプロピレンカーボネートとの混合溶媒の代わりに、プロピレンカーボネートを用いた以外は実施例1と同様にして電解液を調製し、評価した。

【0042】結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

*

表1

	溶媒	耐電圧 (V)	
		酸化電位	還元電位
実施例1	5,5-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オン + プロピレンカーボネート	3.1	-3.2
比較例1	プロピレンカーボネート	1.9	-3.1